UEBER
α-NAPHTYLAETHYLKETON
UND
α-NAPHTYLPROPYLKETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

ALBERT HEYER

AUS MAINZ.

ACAD.
LIBR. BAD.
BIBL.

FREIBURG I. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER
1887.

UEBER
α-NAPHTYLAETHYLKETON
UND
α-NAPHTYLPROPYLKETON.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

von

Albert Heyer

aus Mainz.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Ströcker
1887.

SEINEN

THEUREN ELTERN

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0059

Die Anzahl der bis jetzt dargestellten gemischten Ketone, in denen die Ketonbindung sich direct an dem Benzolkern befindet, ist eine verhältnissmässig geringe zu nennen.

Die Darstellung dieser Ketone gelang bisher auch nur schwierig, und war meist mit relativ grossen Kosten verknüpft. Der früher gebräuchlichsten Darstellungsweise der Ketone, durch Destillation der Kalksalze der entsprechenden Säuren, stand meist die Schwierigkeit im Wege, diese Säuren selbst zu erhalten. — Erst nachdem die Synthese von Friedel-Crafts bekannt geworden, und diese noch um bedeutendes von Anschütz, Klein, Claus und später von Elbs[1] verbessert worden ist, lag der Weg zur Erhaltung einer sehr grossen Anzahl neuer Verbindungen offen.

[1] Journal f. prakt. Chem. 33, 181.

Unter andern Arbeiten ist die von Claus und Wollner[1] von ganz besonderem Interesse. Auf die gütige Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus hin stellte ich im Anschluss an die Arbeit des Herrn Dr. Feist α-Naphtylaethylketon[2] und α-Naphtylpropylketon dar, und untersuchte beide Körper auf ihr Verhalten.

Die Darstellung beider Ketone führte ich nach der Friedel-Crafts'schen Synthese aus, denn ein Versuch die Ketone nach der Zinke-schen Methode darzustellen, misslang, ergab jedoch, dass die Darstellung der Aethyl-Verbindung etwas glatter vor sich geht, als die der Propylverbindung. Immerhin waren die Ausbeuten bei beiden sehr schlechte, wesshalb ich mich entschloss, zu der zwar kostspieligeren aber glatter vor sich gehenden Reaktion mit Aluminiumchlorid zu greifen.

---

[1] Berl. Ber. XVIII 1856.

[2] P. Feist Freiburger Dissertation 1887. — Berl. Ber. XIX 3180.

Darstellung des α-Naphtylaethylketon.

A. Nach der Methode von Zinke.

Berechnete Mengen Propionylchlorid und Naphtalin gab ich in einen Kolben, fügte ein bohnengrosses Stück Zink zu und erwärmte schwach; sobald das Naphtalin schmolz, begann die etwa 2 Stunden dauernde Reaktion; nach dem Erkalten war die Masse schwarz und fest. Ich gab Wasser zu, und destillirte das überschüssige Naphtalin mit Wasserdämpfen weg. Hierbei zeigte sich der Rückstand ölig, wurde aber nach dem Erkalten wieder fest. Diese Masse wurde destillirt, jedoch ging nur wenig über und das Wenige war sehr unrein, das Meiste verharzt.

B. Nach der Methode von Friedel-Crafts.

In einen Kolben mit Rückflusskühler werden 100 gr. Aluminiumchlorid mit soviel Schwefelkohlenstoff übergossen, bis letzterer ersteres ganz bedeckt. In einer weiteren Menge Schwefelkohlenstoff werden 138,5 gr. Naphtalin gelöst, 100 gr.

Propionylchlorid zugegeben und diese Lösung dem Aluminiumchlorid allmälig zugefügt. Diese Mengenverhältnisse sind so berechnet, dass auf ein Molekül Propionylchlorid ein Molekül Naphtalin kommt.

Die Reaktion geht innerhalb 6 Stunden ruhig von Statten, zuletzt wird wenige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, es ist jedoch nicht nothwendig so lange zu warten, bis die Reaktion völlig beendet ist, denn im diesen Falle würde die Masse zum grössten Theile verharzen.

Sodann fügt man, zuerst tropfenweise unter Abkühlung Wasser zu, dann mehr, so lange bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt, um die Aluminiumverbindungen und eventuell unzersetztes Säurechlorid zu zerlegen. Das so erhaltene Gemisch wird mit Wasserdämpfen behandelt: zuerst geht Schwefelkohlenstoff über, sodann das nicht in Reaktion getretene Naphtalin, Propionsäure und sehr geringe Mengen von Keton. Der öligen dunkelbraunen Masse, welche als Rückstand bleibt, wird Salzsäure zugesetzt, um das abgeschiedene Aluminiumhydroxyd in Lösung zu bringen, und durch tüchtiges Waschen mit Wasser von letztem befreite Substanz in einen Fraktionirungskolben gebracht und so lange destillirt, bis sich gelbbraune Dämpfe entwickeln. Das Destillat bildet ein hellgelbes Oel, welches stark lichtbrechend ist; auf 0° C. abgekühlt erstarrt es zu einer butterartigen Masse.

Die Formel, nach welcher sich das Keton bildet, ist folgende:

$$C_{10}H_8 + CH_3.CH_2.COCl = C_{10}H_7.CO.CH_2.CH_3 + HCl.$$

Der Theorie nach können 2 Isomere entstehen, je nachdem sich die Ketonbindung in einer α-Stellung oder in einer β-Stellung befindet.

Es entsteht der Hauptmenge nach die α-Verbindung, doch ist, wie es scheint, fast immer etwas, wenn auch wenig, β-Keton vorhanden.

Setzt man das erstarrte Keton einer nur wenig höheren Temperatur aus, so verflüssigt zuerst das β-Keton und durch Abpressen auf dem Thonteller erhält man reines α-Naphtylaethyl-Keton, welches einen Siedepunkt von 305° C. (uncorr.) und einen Schmelzpunkt von 53° C. (uncorr.) hat.

Das β-Naphtylaethyl-Keton schmilzt jedenfalls sehr nahe dabei, doch war es mir nicht möglich, ein Produkt von konstantem Schmelzpunkte zu erhalten, da es nur in sehr geringer Menge entsteht, und stets α-Keton enthält; Dass es vorhanden ist, bewies ich durch die Oxydation bei der alles β-Keton zu β-Naphtoësäure oxidirt wird.

Das α-**Naphtylaethylketon** ist in der Kälte fast geruchlos, es ist schwerer wie Wasser und darin unlöslich; löslich dagegen in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig etc.

Die Ausbeute beträgt 50—60 % der theoretisch berechneten Menge. Helles trockenes Wetter begünstigt die Reaktion ungemein.

Die Analyse gab auf die Formel:

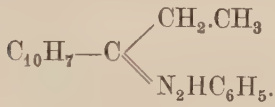
$$C_{10}H_7.CO.C_2H_5$$

stimmende Zahlen:

0,2635 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2228 gr. CO_2 = 84,56 % C; und 0,156 gr. H_2O, entsprechend 0,0173 gr. oder 6,56 % H.

Berechnet für: $C_{13}H_{12}O$:	Gefunden:
C 84,78 %	84,56 %
H 6,52 %	6,56 %
O 8,7 %	—.
100,00 %.	

α-Naphtylaethylketophenylhydrazin:



Phenylhydrazin als Reagenz auf Ketone und Aldehyde wurde zuerst im Jahre 1883 von E. Fischer[1] angewandt.

Zur Charakterisirung der Ketonnatur dieses Körpers stellte ich diese Verbindung in der Art dar, dass ich $^1/_2$ gr. Keton mit einer Lösung, wie sie Fischer[2] angegeben hat, im Ueberschuss versetzte, und ganz schwach erwärmte.

Durch Umrühren und Zerdrücken des Ketons das von einer festen Haut eines gebildeten Condensationsproduktes eingeschlossen wird, muss verhindert werden, dass unzersetztes Keton zurückbleibt; ist die Reaktion beendet, so filtrirt man die abgeschiedene Verbindung ab und krystallisirt sie aus Schwefelkohlenstoff um. Alle Versuche die so erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren so

---

[1] Berl. Ber. XVI, pag. 661.

[2] Berl. Ber. XVII, pag. 573.

zu reinigen, dass sie sich an der Luft unzersetzt erhalten, missglückten; Schwefelkohlenstoff eignet sich relativ noch am Besten.

α-Naphtylaethylketophenylhydrazin bildet seidenglänzende farblose Krystallnadeln, die sich jedoch sehr schnell roth färben und zerfliessen. Die zwischen Papier getrockneten Nadeln zeigen einen Schmelzpunkt von 120° C. (uncorr.), der jedoch auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, da die nur wenige Minuten später gemachten Schmelzpunktbestimmungen ganz andere Resultate ergaben, da sich der Körper sofort zersetzt.

Die Darstellung dieses Condensationsproduktes aus Phenylhydrazin und dem in Eisessig gelösten Keton gelang nicht, da sich hierbei der rothe Farbstoff sofort bildet und dann durch Umkrystallisiren sich nicht mehr entfernen lässt.

Die Bildung und Constitution dieses Körpers erklärt die nachstehende Formel:

$$C_{10}H_7COC_2H_5 + C_6H_5N_2H_3 = C_{10}H_7C\begin{cases} HN_2C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{cases} + H_2O.$$

Wie bereits angeführt, ist das α-Naphtylaethylketophenylhydrazin eine sich schnell zersetzende Verbindung, wesshalb ich es unterlassen musste eine Analyse von ihm zu machen.

Oxydation des α-Naphtylaethylketons.

Noch vor wenigen Jahren war man der Ansicht, dass ein gemischtes Keton stets bei der Oxydation eine Spaltung erfahren müsse in der Art, dass die Carbonylgruppe zur Carboxylgruppe oxydirt würde, so zwar, dass diese mit dem aromatischen Kern verbunden bleibt, und der fette Kohlenwasserstoffrest die respektive Säure bildet, — und dass es nicht gelänge, den in einem solchen Keton vorhandenen Alkylrest für sich zu oxydiren und so Ketoncarbonsäuren zu erhalten: Dies ist vor zwei Jahren zuerst Claus und Wollner[1] gelungen, indem dieselben Methyl-p-Xylylketon mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte oxydirten. Die bei dem Versuch entstandene α-Ketoncarbonsäure wurde von ihnen p-Xylylglyoxylsäure genannt.

[1] Berl. Ber. XVIII 1856.

Herr Professor Claus, der mit seinen Schülern das Verhalten gemischter Ketone gegen Oxydationsmittel studirte, erkannte, dass mit Kaliumpermanganat eine Oxydation zu Ketonsäuren **nur dann** stattfindet, wenn zur Carboxylgruppe in Orthostellung irgend eine Seitenkette steht. Bestätigt wurde diese Regel durch die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen der Herren: Wollner[1] über p-Xylylmethylketon, Cropp[2] über o-Methyl-p-Propylacetylbenzol, Gaertner[3] über o-p-Dimethylacetylbenzol etc., bei denen die entsprechenden Ketonsäuren bei vorsichtiger Oxydation entstehe, da sie zur Carbonylgruppe in Orthostellung eine Seitenkette besitzen; während die von folgenden Herren ausgeführten Arbeiten keine Ketonsäuren ergaben, da die betreffenden Ketone zur Carbonylgruppe keine Seitenkette in Orthostellung haben:

Stromenger[4] über Acetonphenon: Claussen[5] über m-p-Dimethylphenylmethylketon, Riedel[6] über p-Tolylmethylketon etc.

---

[1] Freiburger Dissert. 1885.

[2] Berl. Ber. XIX. 232.

[3] Berl. Ber. XIX. 230.

[4] Berl. Ber. XIX. 230.

[5] Berl. Ber. XIX. 232, Freiburger Dissert. 1886.

[6] Berl. Ber. XIX. 234, Freiburger Dissert. 1886.

Es war nun von grossem Interesse, das Verhalten des Naphtylaethylketons und des Naphtylpropylketons kennen zu lernen, indem es fraglich war, ob sich im Naphtalin die α-Stellung wie ein Orthoderivat verhält, oder ob vielleicht eine Komplikation eintritt; es ergab sich, dass die α-Naphtylketone sich zu Ketoncarbonsäuren oxydiren lassen.

A. Oxydation mit Salpetersäure.

Die Oxydation mit Salpetersäure führte ich in der Absicht aus, eine Ketonsäure zu erhalten, oder wenn es nicht möglich sein sollte: die Oxydation so zu mässigen, dass Naphtoylessigsäure entsteht zu einer Naphtoësäure zu gelangen, die Aufschluss gibt, ob das Keton der α- oder β-Stellung im Naphtalin entspricht.

Wird Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 in der Kälte auf Keton zur Einwirkung gebracht, so bleibt dieses unverändert, auch mässiges Erwärmen ist wirkungslos, kocht man dagegen das Keton mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1, so sind ca. 14 Tage nöthig, um 10 gr. zu zersetzen; es bildet sich ein gelbes Pulver, das in heisser Salpetersäure gelöst bleibt, sich aber beim Erkalten ausscheidet. Im zugeschmolzenen Rohr bildet sich dasselbe Produkt in ca. 3 Tagen, wenn man auf etwa 150° C. im Schiessofen erwärmt; beim Oeffnen ist ein starker Druck vorhanden. Durch häufiges Umkrystallisiren bekommt man eine Masse, die

den Schmelzpunkt der α-Naphtoësäure (160° C.) entspricht, jedoch gelang es mir schwer, die Substanz von dem gelben Körper, der sich nebenbei bildet, vollständig zu trennen. Leichter und schneller erhält man dieses Produkt, wenn man koncentrirte Salpetersäure einwirken lässt, die Reaktion ist in wenigen Stunden beendet.

Eine qualitative Probe auf Stickstoff ergab einen nicht unbedeutenden Gehalt daran. Es lag jedoch in meiner Absicht, die Ketonsäure zu erhalten, was mir auf diesem Wege nicht gelang, wesshalb ich diesen Körper nicht weiter untersuchte. Da jedoch auch diese Oxydation α-Naphtoësäure ergab, ist auf das evidenteste nachgewiesen, dass das Keton die α-Verbindung ist; ein weiterer Beweis für diese Ansicht ist die Oxydation der später zu beschreibenden Ketonsäure mit Salpetersäure im eingeschlossenen Rohr, da hierbei beim Erhitzen auf 150° C. glatt ebenfalls α-Naphtoësäure entsteht.

B. Oxydation mit Kaliumpermanganat: α-Naphtoylessigsäure.

Da es nicht möglich war, mit Salpetersäure die Ketonsäure zu erhalten, versuchte ich es mit Kaliumpermanganat.

Die Naphtoylessigsäure ist eine ausserordentlich leicht zersetzliche Substanz, wesshalb ihrer Darstellung mancherlei Schwierigkeiten im Wege

stehen. Oxydirt man das α-Naphtylaethylketon mittelst Kaliumpermanganat in nicht sehr stark verdünnter Lösung oder bei zu hoher Temperatur, so entsteht nur Naphtoësäure und die entsprechenden Nebenprodukte. Oxydirt man in der Kälte, so dauert die Oxydation von 10 gr. in verdünnter Lösung drei Wochen, in koncentrirter Lösung geht die Oxydation wohl schneller, aber es entsteht ausschliesslich Naphtoësäure. —

Oxydirt man aber bei einer Temperatur von 35—40° C. in stark verdünnter Lösung, so erhält man befriedigende Resultate, allerdings entsteht stets nebenbei viel Naphtoësäure. Die beste Ausbeute erhielt ich, wenn ich 10 gr. α-Naphtylaethylketon durch Erwärmen flüssig machte (im Sommer war es stets flüssig), in 3 Liter Wasser gab, das mit etwas Natronlauge alkalisch gemacht worden war, und nun tüchtig schüttelte, bis das Keton fein suspendirt war; sodann wurden 17,2 gr. Kaliumpermanganat in ca. $^1/_2$ Liter Wasser gelöst allmälig zugesetzt, man berechnet nämlich 3 Atome Sauerstoff auf ein Molekül Keton, oder was dasselbe ist auf ein Molekül Keton 2 Moleküle übermangansaures Kalium; es empfiehlt sich, stets erst dann wieder zuzusetzen, wenn die violette Flüssigkeit zuerst grün geworden und dann farblos war: das Ganze erhält man auf einer Temperatur, die wie bereits angeführt 35—40° C. nicht übersteigt, so dass das einmal flüssige Keton nicht

mehr fest werden kann, möglichst häufiges Schütteln begünstigt die Ketonsäurebildung ausserordentlich.

Nach folgender Gleichung verläuft die Reaktion:

$$2KMnO_4 + C_{10}H_7.CO.C_2H_5 = C_{10}H_7.CO.CH_2.COOK + 2MnO_2 + KOH + H_2O.$$

Nachdem die ca. 8 Stunden dauernde Oxydation beendet ist, wird vom gebildeten Braunstein abfiltrirt. Letzterer wird ausgewaschen, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und der Aether von dem Wasser geschieden. Der Aether wird mit Soda versetzt und abgedunstet, es bildet sich ketonsaures Natron neben naphtoësaurem Natron. Beide Säuren werden durch vorsichtiges fraktionirtes Fällen mit Salzsäure von einander getrennt. Ist die Naphtoësäure, die zuerst ausfällt, vollständig entfernt, so fällt die Ketonsäure als milchige Trübung, die beim Schütteln sich als hellgelbes Oel zusammenballend zu Boden senkt. Sie ist ziemlich leicht in Wasser löslich, wesshalb man sie mittelst Aether ausschütteln muss, worin sie sehr leicht löslich ist. —

Die α-Naphtoylessigsäure entwickelt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, der wohl von Zersetzung unter Bildung von Aldehyd herrührt, sie wird im Vacuum nach monatelangem Stehen fest, und zeigt alsdann einen Schmelzpunkt von 126° C. (uncorr.). Die so fest gewordene Ketonsäure, hat sich jedenfalls zum Theil durch Oxydation

der Luft in α-Naphtoësäure verwandelt und diese begünstigt das Festwerden. Der Schmelzpunkt hatte sich nach etwa einem Monat verändert, er betrug 132° C. (uncorr.); — vermutlich hinterbleibt nach genügend langem Stehen nur α-Naphtoësäure.

Die Ausbeute betrug im günstigen Falle an Ketonsäure 9—10 %, doch meist nur 4—5 %.

Die Darstellung der Salze führte ich stets mit frisch ausgefällter Säure aus.

Die reine Säure bildet ein dickflüssiges gelbes Oel, das sich in viel Wasser löst, es ist leicht löslich in Alkohol, Aether Chloroform und Benzol. Zum Krystallisiren konnte die Säure nicht gebracht werden.

Eine Elementaranalyse gab folgende Resultate:

Analyse:

0,291 gr. gaben bei der Verbrennung:
0,776 gr. CO_2, entsprechend 0,211 gr. oder 72,72 % C; und 0,123 gr. H_2O, entsprechend 0,013 gr oder 4,69 % H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_7COCH_2COOH$:	
C = 72,90 %	72,72 %
H = 4,67 %	4,69 %.

Die Salze der α-Naphtoylessigsäure.

Natriumsalz:

$C_{10}H_7.CO.CH_2.COONa$

wurde dargestellt durch Sättigen der Säure mit verdünnter Natriumcarbonatlösung.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; um es in fester Form zu erhalten, muss man die Lösung daher bis zur Trockne abdampfen.

So dargestellt bildet das Salz eine nicht krystallinische weisse Masse.

Kaliumsalz:

$C_{10}H_6.CO.CH_2.COOK$

wurde wie das Natriumsalz durch Sättigung der Säure mit einer Lösung von Kaliumcarbonat dargestellt.

Es ist ebenso leicht löslich in Wasser. Nach Verdunsten der wässrigen Lösung bleibt es als eine weisse nicht krystallinische Masse zurück.

Kalksalz:

$(C_{10}H_7.CO.CH_2.COO)_2Ca + 4H_2O.$

Durch Aufkochen der Ketonsäure mit der ca. 10 fachen Menge Calciumcarbonat entsteht das Kalksalz; es ist in Wasser löslich und bildet beim Eindunsten zuweilen Nadeln doch meist undeutlich krystallinische Krusten.

Krystallwasserbestimmung:

0,108 gr. des Salzes erlitten durch Trocknen bei 115° C. einen Gewichtsverlust von 0,015 gr. entsprechend 13,88 % H_2O.

Berechnet für 4 Mol.:	Gefunden:
13,38 % H_2O	13,88 % H_2O.

Calciumbestimmung:

0,180 gr. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,05 gr. $CaSO_4$, entsprechend 0,0147 gr. = 8,17 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
8,58 % Ca	8,17 % Ca.

Barytsalz:

$(C_{10}H_7.CO.CH_2.COO)_2Ba+4H_2O$.

Das Barytsalz erhält man durch Aufkochen der Säure mit kohlensaurem Baryt in wässriger Lösung, der überschüssige Baryt wurde abfiltrirt und aus der eingeengten Lösung, krystallisirte es in feinen glänzenden Blättchen. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und enthält 4 Moleküle Krystallwasser, von denen bei 120° C. 3 Moleküle entweichen, das letzte Molekül Wasser geht erst beim Erhitzen auf 125° C. weg; das bei 125° C. getrocknete wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab:

Krystallwasserbestimmung:

0,2545 gr. des Salzes erlitten durch Trocknen bei 125° C. einen Gewichtsverlust von 0,029 gr., entsprechend 11,4 % H_2O.

Berechnet für 4 Mol.	Gefunden:
11,34 % H_2O	11,4 % H_2O.

Baryumbestimmung:

0,1645 gr. der vom Krystallwasser befreiten Substanz lieferte beim Glühen mit Schwefelsäure 0,0675 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,03968 gr. Ba =24,13 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
24,33 % Ba	24,13 % Ba.

Silbersalz:

$C_{10}H_7.CO.CH_2.COOAg$.

Das Silbersalz erhielt ich aus dem Barytsalz durch Fällen mit salpetersaurem Silber; es ist in Wasser löslich und krystallisirt im Dunkeln in feinen Flittern, die nach dem Trocknen sehr zersetzlich sind.

Silberbestimmung:

0,335 gr. des Salzes gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0,112 gr. Silber.

Berechnet:	Gefunden:
33,64 % Ag	33,43 % Ag.

Bleisalz:

$(C_{10}H_7.CO.CH_2.COO)_2Pb.$

Das Bleisalz stellt man vortheilhaft aus dem Kaliumsalz mittelst essigsaurem Blei dar; es bildet einen hellgelben käsigen Niederschlag, der in H_2O fast unlöslich ist.

Kupfersalz:

$(C_{10}H_7.CO.CH_2.COO)_2Cu.$

Schwefelsaures Kupfer fällt aus der neutralen Lösung des Kaliumsalzes einen dunkelgrünen Niederschlag, der unlöslich in heissem Wasser ist.

α-Naphtyloxypropionsäure:

$C_{10}H_7.CHOH.CH_2COOH.$

Nachdem es möglich geworden, die Ketoncarbonsäuren zu erhalten, waren die mit Wasserstoff in statu nascendi entstehenden Reduktionsprodukte von ganz besonderem Interesse, da dieselben höheren Homologenen der bereits bekannten Mandelsäure repräsentiren. —

Ich stellte diese Säure aus der Naphtoylessigsäure durch Reduktion mittelst Natriumamalgam dar, indem ich zu der Naphtoylessigsäure etwas

Natronlauge gab, so dass das Natronsalz in Lösung war, und fügte allmällig das 10fache der theoretisch berechneten Menge Natriumamalgam zu. Die Reaktion dauert bei Zimmertemperatur 12—14 Tage, wird dagegen auf 25—30° C. erwärmt, so ist die Reduktion nach 4—5 Tagen beendet. Ist die berechnete Menge Natriumamalgam zersetzt, so filtrirt man vom Quecksilber ab und fällt mit Salzsäure aus.

Die so erhaltene Säure wird abfiltrirt, ein anderer Theil bleibt im Filtrat in Lösung und kann mittelst Aether ausgeschüttelt werden. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leichter löslich und krystallisirt aus letzterem in kleinen Nädelchen aus. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich und scheidet sich beim Abdunsten in Krusten ab. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 95° C. (uncorr.).

Die Salze der α-Naphtyloxypropionsäure.

Natriumsalz:

$C_{10}H_7.CHOH.CH_2.COONa.$

Durch vorsichtige Neutralisation der Säure mit reinem kohlensauren Natrium erhält man das Salz. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und man muss seine Lösung schon zur Trockne eindampfen um es in fester Form zu erhalten. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliesst.

Kaliumsalz:

$C_{10}H_7.CHOH.CH_2.COOK.$

Das Kalisalz entsteht ganz analog dem Natriumsalz. In seinen Eigenschaften und seinem Aeusseren ist es dem Natriumsalz ganz ähnlich.

Kalksalz:

$(C_{10}H_7.CHOH.CH_2COO)_2Ca+2^1/_2H_2O.$

Kocht man die freie Säure mit Calciumcarbonat im Ueberschuss, filtrirt, und lässt verdunsten, so erhält man das Salz in kleinen Schüppchen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Krystallwasserbestimmung:

0,1925 gr. verloren beim Erhitzen auf 125° C. 0,017 gr H_2O, was 8,83 % H_2O entspricht, oder = $2^1/_2$ Molekülen:

Berechnet:	Gefunden:
8,73 % H_2O	8,83 % H_2O.

Calciumbestimmung:

0,213 gr. der getrockneten Substanz lieferten, mit H_2SO_4 behandelt, 0,061 gr. Ca SO_4, entsprechend 0,0179 gr. Ca = 8,40 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
8,51 % Ca	8,40 % Ca.

Baryumsalz:

$(C_{10}H_7.CHOH.CH_2.COO)_2Ba + 2H_2O$.

Das Barytsalz erhält man durch Aufkochen der Säure mit überschüssigem Baryumcarbonat in wässriger Lösung; das Filtrat bildet beim Abdunsten runde kleine Krusten.

Krystallwasserbestimmung:

0,557 gr. des Salzes verloren beim Erhitzen auf 105° C. bis zum konstanten Gewicht 0,015 gr. Wasser = 5,83 % H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
5,97 % H_2O	5,83 % H_2O.

Baryumbestimmung:

0,163 gr. des wasserfreien Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,066 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,038 gr. Ba = 23,81 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
24,16 %	23,81 % Ba.

Silbersalz:

$C_{10}H_7.CHOH.CH_2.COOAg$.

Dieses lichtempfindliche Salz entsteht, wenn man das in Wasser leicht lösliche Barytsalz mit salpetersaurem Silber versetzt, in Wasser ist es etwas löslich.

Silberbestimmung:

0,297 gr. des Salzes gaben beim Glühen im Prozellantiegel 0,089 gr. Silber.

Berechnet:	Gefunden:
30,34 % Ag	29,96 % Ag.

Bleisalz:

$(C_{10}H_7.CHOH.CH_2.COO)_2Pb$.

Das Bleisalz stellte ich aus dem Natronsalz dar, indem ich es mit essigsaurem Blei fällte, es ist in Wasser wenig löslich.

Kupfersalz:

$(C_{10}H_7.CHOH.CH_2.COO)Cu$.

Aus der neutralen Lösung des Kaliumsalzes wird durch Kupfervitriollösung das Salz als schmutzig grüner Niederschlag gefällt, derselbe ist amorph und in heissem Wasser unlöslich.

Einwirkung von Schwefel und Schwefel-Ammonium auf α-Naphtylaethylketon.

Seit einiger Zeit ist Herr Professor Dr. Willgerodt[1] im hiesigen Laboratorium bemüht, das Verhalten der Ketone Schwefelammonium gegenüber zu studiren; hierbei erhielt Herr Prof. Willgerodt sehr schöne Körper.

α-Naphtylaethylketon zeigt auch die Eigenschaft mit Schwefel und Schwefelammonium zu reagiren. Es zeigt sich dabei, dass bei 100 bis 150° C. noch keine Einwirkung stattfindet. Erst bei 200° C. reagiren die Körper aufeinander. Versetzt man aber 5 gr. Keton mit 2 gr. feingepulvertem Schwefelammonium und 5 gr. Alkohol, schmilzt das Ganze in ein Rohr ein, so bildet sich, wenn man 3—4 Tage auf 210—230° C. erhitzt, das gewünschte Produkt.

[1] Berl. Ber. XX. 2467.

Nach dem Erkalten war ein starker Druck von Schwefelwasserstoff in dem Rohr und der Röhreninhalt war zum Theil fest geworden. Der feste Bestandtheil wurde dann vom flüssigen getrennt und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Nachher wurde er gelinde getrocknet, um anhängendes Schwefelammonium zu entfernen.

Die so erhaltene dunkelbraune Masse ist in den meisten Lösungsmitteln unter Zurücklassung eines braunen Pulvers löslich.

Es konnte aber so kein einheitliches Produkt gewonnen werden.

Bei der Sublimation sublimirt ein weisser Körper, aber die Masse schmilzt unterhalb der Temperatur, bei der die Verflüchtigung stattfindet, und diese geht sehr schwer vor sich.

Kocht man aber die braune Masse mit Wasser so schmilzt sie zum Theil und beim Erkalten der filtrirten wässrigen Lösung scheidet sich ein schöner weisser krystallisirender Körper ab.

Derselbe ist in heissem Wasser löslich, schwerer löslich in kaltem; in Alkohol und Aether ist er leicht löslich.

Aus heissem Wasser krystallisirt er in kleinen Nädelchen und schmilzt bei 140° C. (uncorr.).

Aus dem Schmelzfluss erstarrt er in schönen strahligen Gefüge. Es ergab sich dass er keinen Schwefel, aber Stickstoff enthält.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2255 gr. Substanz gaben 14 ccm Stickstoff bei 12° C. und 743,5 mm Druck, entsprechend 0,01624 gr. N = 0,01624 gr. N.

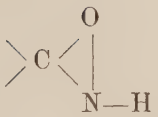
0,1335 gr. Substanz gaben 0,082 gr. H_2O, entsprechend 0,0091 gr. H, und 0,385 gr. CO_2, entsprechend 0,105 gr. C.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{13}H_{13}NO$		I.	II.
C	78,39 %	—	78,65 %
H	6,53 %	—	6,82 %
N	7,03 %	7,21 %	—
O	8,04 %	—	—.

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Zusammensetzung eines Aethyl-α-Naphtylketoimid.

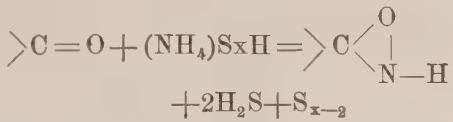
Mit Kali gekocht entwickelt die Verbindung Ammoniak, und in conc. Salpetersäure löst sie sich unter Gasentwicklung auf. In verdünnten Säuren löst sie sich nur beim Kochen, mit Platinchlorid konnte kein Doppelsalz erhalten werden.

Um zu sehen, ob der Schwefel zur Bildung des Körpers nothwendig ist, erhitzte ich Keton mit Ammoniak 7 Tage lang im eingeschmolzenen Rohr auf 240° C. Es fand jedoch keine Einwirkung statt. Auf Grund vorstehender Resultate ist diese Verbindung als ein Ketonimid aufzufassen, das durch die Gruppe:

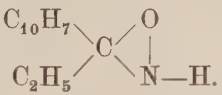


charakterisirt ist.

Die Reaktion scheint sich also nach der Gleichung:



zu vollziehen und es käme dem Aethyl α-Naphtyl-ketoimid folgende Formel zu:



In dem nun folgenden Abschnitte beschreibe ich die Darstellung des α-Naphtylpropylketon's und sein Verhalten gegen die nämlichen Reagentien, die auf α-Naphtylaethylketon angewandt wurden; da die meisten Reaktionen sich ganz analog diesem Homologen verhalten, kann ich mich kurz fassen, und verweise ich auf das im ersten Abschnitt Gesagte.

Darstellung des α-Naphtylpropylketon.

A. Nach der Methode von Zinke.

Das α-Naphtylpropylketon hat die Eigenschaft, leichter zu verharzen, als das α-Naphtylaethylketon, dieserhalb war hier die Ausbeute noch minimaler, als bei der Aethylverbindung. Bei der nun folgenden Friedel-Crafts'schen Synthese machte sich diese Eigenschaft auch geltend und war die prozentische Ausbeute eine geringere.

B. Nach der Methode von Friedel-Crafts.

Zur Darstellung wandte ich molekulare Mengen an, und zwar auf 100 gr. Butyrylchlorid 120 gr. Naphtalin und 100 gr. Aluminiumchlorid: Die Reaktion verlief genau so, wie bei der Darstellung des α-Naphtylaethylketon beschrieben ist, weshalb ich es für unnöthig erachte, hier näher darauf einzugehen.

Das Keton ist ein hellgelbes, geruchloses Oel, das stark lichtbrechend ist und bei 0° C. fest wird, es ist schwerer als Wasser und besitzt einen Siedepunkt von 315° C. und einen Schmelzpunkt von 54° C. In Wasser ist das Keton unlöslich, löslich jedoch in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin etc.

Die Ausbeute betrug 40—50 % der berechneten Menge.

Die Formel, nach welcher sich das Keton bildet, ist folgende:

$$C_{10}H_8 + CH_3.CH_2.CH_2.COCl$$
$$= C_{10}H_7CO.CH_2.CH_2.CH_3 + HCl.$$

Auch hier entsteht fast ausschliesslich α-Keton, doch bildet sich auch etwas β-Keton, was durch vorsichtiges Erwärmen des festen Ketons zuerst verflüssigt und entfernt werden kann.

Die Analyse gab auf die Formel:

$$C_{10}H_7.CO.C_3H_7$$

stimmende Zahlen.

0,2255 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,698 gr. CO_2, entsprechend 0,1904 gr. oder 84,42 % C; und 0,144 gr. H_2O, entsprechend 0,016 gr. H oder 7,09 % H.

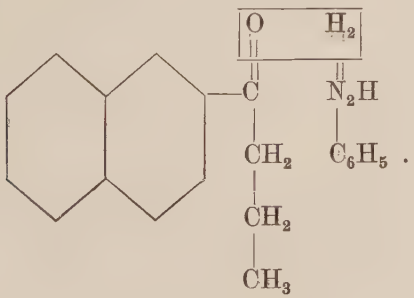
Berechnet für $C_{14}H_{14}O$:		Gefunden:
C	84,84 %	84,42 %
H	7,07 %	7,09 %.
O	8,08 %.	

α-Naphtylpropylketophenylhydrazin:

$$C_{10}H_7C\begin{matrix}\diagup CH_2.CH_2.CH_3\\ \diagdown N_2H.C_6H_5.\end{matrix}$$

Diese Kondensation führte ich ebenfalls auf beide Arten aus; die von E. Fischer angegebene Methode bewährte sich relativ gut, doch ist es bei der leichten Zersetzlichkeit des Körpers nicht möglich, einen genauen Schmelzpunkt anzugeben, er liegt bei 130° C.

Die Bildung und Konstitution dieses Körpers erklärt die nachstehende Formel:



Oxydation des α-Naphtylpropylketon.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich das α-Naphtylpropylketon ganz analog dem α-Naphtylaethylketon. Auch hier entsteht, wie dort, aus dem α-Keton nur bei gemässigter Reaktion mit Kaliumpermanganat die Ketonsäure.

A. Oxydation mit Salpetersäure.

Das α-Keton, mit concentrirter oder verdünnter Salpetersäure behandelt, im eingeschlossenen Rohr oder im offenen Gefäss erwärmt, liefert ausschliesslich α-Naphtoësäure und keine Ketonsäure, nebenbei bildet sich ein gelber, stickstoffhaltiger Körper, von dem die gebildete α-Naphtoësäure nur schwer zu trennen ist.

Oxydirt man die α-Naphtoylpropionsäure im eingeschlossenen Rohr mit Salpetersäure, so entsteht α-Naphtoësäure.

B. Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Die α-Naphtoylpropionsäure verhält sich im grossen Ganzen analog der α-Naphtoylessigsäure, jedoch ist sie noch leichter zersetzlich als letztere. Dieserhalb führte ich die Oxydation in noch grösserer Verdünnung aus und überschritt nie eine Temperatur von 30° C. Auf 10 gr. α-Naphtylpropylketon kommen 16 gr. Kaliumpermanganat.

Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 5—7 % der theoretisch berechneten Menge.

Trotz sehr langem Stehen im Exsiccator ist mir's bis jetzt noch nicht gelungen, diese Ketonsäure in fester Form zu erhalten, und somit ist es auch unmöglich, einen Schmelzpunkt anzugeben.

Die Salze der α-Naphtoylpropionsäure.

Natriumsalz:

$C_{10}H_7.CO.C_2H_4.COONa$

stellt man dar, indem man die Säure mit verdünnter Natriumcarbonatlösung sättigt.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, will man es in fester Form haben, so muss man die Lösung bis zur Trockne abdampfen, und dann bildet es eine nicht krystallinische weisse Masse.

Kalisalz:

$C_{10}H_7.CO.C_2H_4.COOK$

kann dem Natriumsalz analog dargestellt werden, indem man die Säure mit Kaliumcarbonat sättigt. In Eigenschaften und Aussehen ist es gleich dem Natriumsalz.

Kalksalz:

$(C_{10}H_7.CO.CH_2.CH_2.COO)_2Ca+4H_2O$.

Durch Kochen der α-Naphtoylpropionsäure mit Calciumcarbonat in wässriger Lösung entsteht dieses Salz, es ist in Wasser leicht löslich und bildet beim Eindunsten kleine Krystallnadeln.

Krystallwasserbestimmung:

0,275 gr. des Salzes erlitten durch Trocknen bei 114° C. einen Gewichtsverlust von 0,034 gr., entsprechend 12,36 % H_2O.

Berechnet für 4 Mol.:	Gefunden:
12,72 % H_2O	12,36 % H_2O.

Calciumbestimmung:

0,32 gr. getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,0895 gr. $CaSO_4$, entsprechend 0,0263 gr. Ca = 8,21 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
8,09 % Ca	8,21 % Ca.

Baryumsalz:

$(C_{10}H_7.CO.C_2H_4.COO)_2Ba+2^1/_2H_2O$.

Das Barytsalz erhält man wie auch alle anderen Salze analog den bei der α-Naphtoylessigsäure angegebenen Methoden. Das Baryumsalz ist

in heissem Wasser sehr leicht löslich und bildet hübsche Blättchen.

Krystallwasserbestimmung:

Die bei 115—120° C. getrocknete Substanz ergab einen Verlust an Wasser, der sich auf $2\,^1/_2$ Molekül berechnet. —

0,219 gr. verloren 0,0165 gr. H_2O, entsprechend 7,53 % H_2O.

Berechnet für $2\,^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
7,07 % H_2O	7,53 % H_2O.

Baryumbestimmung:

0,228 gr. des trocknen Salzes lieferten 0,092 gr. Ba SO_4, entsprechend 0,0536 gr. Ba = 23,50 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
23,18 % Ba	23,50 % Ba

Das getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch.

Silbersalz:

$C_{10}H_7.CO.CH_2.CH_2.COOAg$.

Zur Gewinnung des Silbersalzes verwandte ich das Barytsalz indem ich es mit salpetersaurem Silber versetzte; es ist in Wasser etwas löslich und krystallisirt im Dunkeln in feinen leicht zersetzlichen Flittern.

Silberbestimmung:

0,163 gr. des Salzes gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0,052 gr. Silber.

Berechnet:	Gefunden:
32,23 %	31,90 %.

Bleisalz:

$(C_{10}H_7.CO.CH_2.CH_2.COO)_2Pb.$

Dieses Salz bildet sich, wenn man das Kaliumsalz mit essigsaurem Blei versetzt; es ist ein gelber Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist.

Kupfersalz:

$(C_{10}H_7.CO.CH_2.CH_2.COO)_2Cu.$

Die neutrale Lösung des Kaliumsalzes liefert mit einer Kupfervitriollösung versetzt, einen grünen Niederschlag, der unlöslich in heissem Wasser ist.

Einwirkung von Schwefel und Schwefelammonium auf α-Naphtylpropylketon.

Schwefel und Schwefelammonium reagirt mit α-Naphtylpropylketon genau so wie mit α-Naphtylaethylketon. Auch diese Verbindung lässt sich ohne Schwefel nicht darstellen. Das Produkt ist ein fein krystallinischer Körper, der einen Schmelzpunkt von 160° C. besitzt.

Die Analyse stimmte ebenfalls auf ein Propyl-α-naphtylketoimid.

0,2555 gr. Substanz gaben 14,8 ccm N bei 12° C. und 747 mm Druck, entsprechend 0,1714 0,1714 gr. Stickstoff.

0,262 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,761 gr. CO_2 = 79,02 % C; und 0,176 gr. H_2O = 7,46 % H.

Berechnet für $C_{14}H_{15}NO$:	Gefunden:
C 78,78 %	79,02 %
H 7,04 %	7,46 %
N 6,57 %	6,71 %
O 7,51 %	—.

Versuche zur Sulfonirung der Ketone.

Alle Versuche, Ketonsulfonsäuren aus dem α-Naphtylaethylketon und dem α-Naphtylpropylketon darzustellen, ergaben, dass, sobald die Sulfonirung beginnt, auch eine Spaltung vor sich geht.

Um α-Naphtylaethylketonsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure zu erhalten, wurden gleiche Gewichtstheile von Keton und Schwefelsäure gemischt und zwar bei einer Temperatur unter 0° C. Diese Schwefelsäure besass 10 % Anhydrid, reagirte jedoch mit dem Keton erst bei ca. 90° C. Schwefelsäure mit 30—40 % Anhydrid reagirt bereits bei 70° C. Rauchende Schwefelsäure von 50 % Anhydrid wirkt bei 0° C. noch nicht ein, nimmt man jedoch das Kölbchen, in dem die Mischung sich befindet, aus dem Eis heraus, so erwärmt sich die Masse stark und reagirt aufeinander, was dadurch konstatirt wird, dass sich ein Tropfen der Flüssigkeit ohne Ketonabscheidung in Wasser löst. Diese Lösung enthielt jedoch keine Ketonsulfonsäure, sondern eine Naphtalinsulfonsäure.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt und Herrn Privatdocenten Dr. Elbs für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im December 1887.

ALBERT HEYER.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Ströcker.
1887.